

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038451
(43)Date of publication of application : 07.02.1990

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08L 71/00
H01G 9/00
H01G 9/02
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 63-189323

(71)Applicant : YOTSUKAICHI GOSEI KK

(22)Date of filing : 27.07.1988

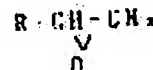
(72)Inventor : SUGIHARA TOSHIYUKI
ISHIKAWA KOJI

(54) IONICALLY CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material having sufficient ionic conductivity at or near room temperature and having an improved ionic conductivity by mixing a specified polymeric matrix with an ionic compound.

CONSTITUTION: A polyglycerol (a) of an average degree of polymerization or condensation ≥ 3 and a kinematic viscosity ν at $50^\circ\text{C} \geq 1000\text{cSt}$ is reacted with a polyether (b) which is an ethylene oxide homopolymer or a random or sequential copolymer (b) of ethylene oxide with an alkylene oxide of the formula [wherein R is a (halogenated) alkyl, alkenyl or alkoxy] and has 5-2000 repeating ethylene oxide units at $50-200^\circ\text{C}$ under a pressure $\leq 10\text{kg/cm}^2$ in the presence of an alkali catalyst, and the obtained addition polymer composed of a main chain comprising component (a) and side chains comprising component (b) is crosslinked to obtain a polymeric matrix (A) comprising a three-dimensional crosslinked product. Component A is reacted with an ionic compound (B) (e.g., lithium perchlorate) in an oxygen to ionic metal ratio of 5-100:1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-38451

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)2月7日
C 08 L 71/02	LQD	6944-4 J	
71/00	LQA	6944-4 J	
H 01 G 9/00	3 0 1	7924-5 E	
9/02	3 3 1	7924-5 E	
H 01 M 6/18	E	7239-5 H	
10/40	A	8939-5 H	

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 イオン導電性固体電解質材料

⑯ 特 願 昭63-189323

⑰ 出 願 昭63(1988)7月27日

⑱ 発 明 者 杉 原 俊 行 三重県四日市市大字六呂見710番地 四日市合成株式会社 内

⑲ 発 明 者 石 川 浩 二 三重県四日市市大字六呂見710番地 四日市合成株式会社 内

⑳ 出 願 人 四日市合成株式会社 三重県四日市市宮東町2丁目1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 厚田 桂一郎

明 細 書

1. 発明の名称

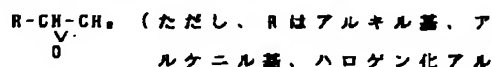
イオン導電性固体電解質材料

2. 特許請求の範囲

(1) 主として高分子マトリックスとイオン化合物とからなる固体電解質において、高分子マトリックスが、その平均重合度又は平均縮合度が3以上で、かつ、その動粘度 η_{sp} が1000cSt以上のポリグリセリンを主鎖とし、ポリエーテルを側鎖とする付加重合体を架橋させて得られた三次元架橋物からなることを特徴とするイオン導電性固体電解質材料。

(2) ポリグリセリンが、グリセリン又はエピクロルヒドリンの縮合物、若しくはグリシドールの重合物である、請求項1に記載のイオン導電性固体電解質材料。

(3) ポリエーテルが、エチレンオキシドの単独重合体又はエチレンオキシドと一般式



キル基、又はアルコキシ基)

で表わされるアルキレンオキシド類とのランダム又はシーケンス共重合体であって、エチレンオキシドの繰り返し単位の数が5～2000である、請求項1又は2に記載のイオン導電性固体電解質材料。

(4) アルキレンオキシドが、プロピレンオキシドであって、その繰り返し単位の数が1～1000である、請求項3に記載のイオン導電性固体電解質材料。

(5) 架橋剤がイソシアナート類である、請求項1～4に記載のイオン導電性固体電解質材料。

(6) 架橋剤がアルミニウム、ケイ素、ホウ素、チタン、カドミウム、マグネシウム及びスズからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む有機金属化合物である、請求項1～4のいずれかに記載のイオン導電性固体電解質材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は電池、エレクトロクロミック素子、電

量計、大容量電解コンデンサー、センサーなどに幅広い応用が期待されるイオン導電性高分子固体電解質に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、エレクトロニクス産業の進歩は目覚ましく、エレクトロニクス素子の高速化、高密度化の技術が急速に進んでおり、高性能で高信頼性のエレクトロニクス材料が要望されている。

近年報告されている固体電解質を大別すると、無機系の固体電解質と高分子系の固体電解質がある。高分子系固体電解質のイオン導電率は、無機系固体電解質のイオン導電率の 10^{-5} S/cmに比べて遙かに小さいにも拘らず、薄膜化や大面積化が可能な成形性及び柔軟性等の点において優れているので、高分子系の固体電解質についての研究開発が多くなされている。

特に、M.B.Armand等が1975年にポリエチレンオキシドに種々のアルカリ金属塩類を溶解した固体電解質を全固体二次電池に利用する試みを発表して以来、高分子系固体電解質について多くの研究

及び提案がなされている。

例えば、マレイン酸やメタクリル酸ポリマーのゲルにポリエチレンオキシドを溶解させた固体電解質（室温でのイオン導電率：約 10^{-5} S/cm）{D. R. Payne et al. Polymer, **23**, 690 (1982); E. Tsuchida et al. Solid State Ionics, **11**, 227 (1983)}、ポリエチレンオキシドグラフトシロキサンポリマーをマトリックスとする高分子に金属塩類をドーブした固体電解質（イオン導電率：35℃で 1.94×10^{-5} S/cm）{S. Kohjiya et al. Polymer Preprints Japan, **35**, 778 (1986)}、トリオール型ポリエチレンオキシドやトリオール型プロピレンオキシドのジイソシアネート架橋物ポリマーに金属塩類をドーブした固体電解質（イオン導電率：30℃で 10^{-5} S/cm）{M. Watanabe et al. Solid State Ionics, **18 & 19**, 338 (1986)、特開昭62-48716号}、一単位に1個又は2個のオリゴオキシエチレン鎖を有する易重合性リン酸-ジビニルモノマー又は-ビニルモノマーとアルカリ金属塩との混合物（イオン導電率：25℃で 10^{-4} S/cm）

3

{A. Yamada et al. Polymer Preprints Japan, **34**, 903 (1985)、特開昭61-260557号公報及び特開昭61-254613号公報}、ポリメタクリル酸オリゴオキシエチレン・メタクリル酸アルカリ金属塩共重合体の対イオン固定固体電解質（イオン導電率：室温で 10^{-5} S/cm）{Polymer Reprints Japan, **35**, 583 (1986)}、ポリアルキレンカーボネートと無機塩と該無機塩を溶解する有機溶媒からなるイオン導電性高分子複合体（イオン導電率： 5×10^{-5} S/cm）（特開昭62-30147号公報）及びエポキシ当量80-200の脂肪族エポキシ樹脂と環状エーテル類、環状エステル類環状アミド類、フラン類とエポキシ硬化剤とからなるイオン導電性架橋型樹脂組成物（イオン導電率：室温で 10^{-5} S/cm）（特公昭63-6573号公報）が提案されている。しかし、これらの固体電解質はいずれもイオン導電性が小さく、満足できるものではなかった。

一方、エチレンオキシドを含有するポリマーは室温より明らかに高い温度で結晶構造を形成し易く、そのために低い温度では急激に導電性が低下

4

する。この欠点を改良する目的での提案も数多く見られる。

例えば、特開昭59-18284号公報には、イオン化合物を含むエチレンオキシドと環状エーテルとの共重合体は、使用温度である室温では結晶化せず、そのイオン導電率が45℃で 10^{-4} S/cmであることが示されており、特開昭59-182844号公報にも、エチレンオキシドと四員環以上の環状又は無置換の環状エーテルとイオン化合物を含む高分子材料が提案されている。また、特開昭61-83249号公報には、ポリエチレンオキシドの内部にポリプロピレンオキシドやメトキシグリシジルエーテルをランダムに分布させてイオン化合物を溶解した高分子材料が開示されており、そのイオン導電率が47℃で 10^{-4} S/cmであることが示されている。

また、固体電解質を用いて電池を構成したとき、高分子マトリックスの末端-OHが電極であるLiと反応するので、その-OHを封鎖したり、また、固体電解質の機械的特性並びに結晶化挙動を改善するための各種の提案もなされている。

5

-408-

6

例えば、フランス国特許第2485274号にはポリエチレンオキシド・金属イオン錯体をジソシアネートでウレタン架橋したエラストマー材料が、フランス国特許第2493609号にはテレフタル酸ジメチルとポリグリコール又はジオールとの縮合によって得られるポリエステル系のエラストマー重合体が開示されている。また、特公昭62-18580号公報にはポリエチレンオキシドからなる重合体で、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムのうちの一つの金属を含む有機金属ポリマーに溶解する塩類を含むイオン導電性ポリマー（イオン導電率：52℃で 10^{-5} S/cm）が、特開昭50-262852号公報にはポリエチレンオキシドからなる重合体で、カドミウム、チタン、ホウ素のうちの一つの金属を含む有機金属ポリマーに溶解する金属を含むイオン導電性ポリマー（イオン導電率：65℃で 10^{-5} S/cm）が示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながらこれらの固体電解質材料は、イオン導電率が室温で 10^{-5} S/cm以下であり、実用性が

7

で、高分子マトリックスが、その平均重合度又は平均縮合度が3以上で、かつ、その動粘度が1000cSt以上のポリグリセリンを主鎖とし、ポリエーテルを側鎖とする付加重合体を架橋させて得られた三次元架橋物からなることを特徴とするイオン導電性固体電解質材料である。

〔発明の具体的説明〕

(1) 高分子マトリックス

ポリグリセリン

本発明の高分子固体電解質材料において、高分子マトリックスの骨格となるポリグリセリンは、グリセリンのアルカリ触媒による脱水縮合、エピクロロヒドリンの苛性ソーダによる縮合、あるいはグリシドールの付加重合触媒、例えば苛性ソーダによる付加重合等により容易に得られる。

本発明において使用されるポリグリセリンは、その平均重合度又は平均縮合度が3以上で、かつ、その動粘度 η_{sp}/c が1000cSt以上、好ましくはその平均重合度又は平均縮合度が5以上で、その動粘度 η_{sp}/c が5000cSt以上のものである。

9

小さく、また、一単位に1個又は2個のオリゴオキシエチレン鎖を有する易重合性リン酸-ジビニルモノマー又はビニルモノマーとアルカリ金属塩との混合物はイオン導電率が室温で 10^{-5} S/cmと比較的高い値を示すが、生成物の精製が複雑で、収率も十分とはいえない。

本発明の目的は、イオン導電性が大きく、かつ、室温付近又は室温以下でも十分なイオン導電性を有し、電池を構成したとき、電極金属と反応せず、また、導膜化が可能で、大面積のフィルム状に成形したときに必要な可撓性を有する固体電解質材料であって、工業的に製造可能なものを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、特定のポリグリセリンを主鎖として側鎖にポリエーテルを付加重合させたものを架橋させて高分子マトリックスとすることにより上記の目的を達成したものである。

すなわち本発明は、主として高分子マトリックスとイオン化合物とからなる固体電解質におい

8

平均重合度又は平均縮合度の上限は、得られる固体電解質の性能面からは制約を受けるものではないが、通常工業的に入手できるポリグリセリンの平均重合度又は平均縮合度の上限は10程度である。

但し、グリセリン単体のポリエチレンオキシド付加物では、室温におけるイオン導電率は前記したように 10^{-5} S/cm程度であり、ポリグリセリンの平均重合度又は平均縮合度が低過ぎるとイオン導電率が低くなるので、用いるポリグリセリンの平均重合度又は平均縮合度は3以上が好ましく、特に5以上のものが好ましい。

また、ポリグリセリンには、その重合条件により、一部環状エーテルが含まれていてもよい、その場合、ポリグリセリンの動粘度 η_{sp}/c が低過ぎるとイオン導電率が低くなるので、ポリグリセリンの動粘度が1000cSt以上、好ましくは5000cSt以上のものが選ばれる。

ポリエーテル

本発明において使用されるポリエーテルとして

は、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの単独重合体又は共重合体で、繰り返し単位の数が5-2000、望ましくは10-1000のポリエチレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールエーテル、

$-(CH_2-CH_2-O)-$ 基と $-(CH_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{CH}}-O)-$ 基のランダム又はブロック、若しくはシーケンス共重合体(ただし、式中Rはアルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基である。)でエチレンオキシドの繰り返し単位の数が5-2000、好ましくは10-1000でプロピレンオキシドの繰り返し単位の数が1-1000、好ましくは1-500のものを挙げることができる。これらのうち、特に好ましいのは、エチレンオキシドの繰り返し単位の数が5-2000、好ましくは10-1000のエチレンオキシドを含むポリエーテルである。

付加重合体

ポリグリセリンを主鎖とし、上記ポリエーテルを側鎖とする付加重合体は、ポリグリセリンにア

1 1

基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基で、Rの炭素数は1-3が好ましい。これらの環状エーテルとしてはプロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、メトキシグリシジルエーテル等がある。この第二の環状エーテルの付加する量は1-1000、好ましくは1-500が望ましい。付加数が1000以上になると高温におけるイオン導電率が低くなるので好ましくない。

(2) イオン化合物成分

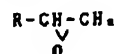
高分子固体電解質材料のイオン化合物成分に使用されるイオン化合物としては、特に限定されないが、例えば過塩素酸リチウム、トリフルオロスルホン酸リチウム、リチウムテトラキス(トリメチルシロキシ)アラネート、リチウムビストリフルオロメチルアセチル等のリチウム化合物が利用できる。

高分子固体電解質材料中に存在するイオン化合物の量としては、酸素/イオン金属、例えば酸素/リチウムの比が5:1~100:1であることが望ましい。酸素/イオン金属、例えば酸素/リチウム

ルキレンオキシドを付加重合させることによって得られる。すなわち、ポリグリセリンにアルカリ触媒を加え、通常のアルキレンオキシド付加条件下(温度50-200℃、好ましくは100-150℃、反応圧力は10kg/cm²以下)でアルキレンオキシドを反応させることによって製造可能である。

ポリグリセリンにアルキレンオキシドを付加する付加数が5未満では、架橋したフィルムの可換性が不十分となり、固体電解質としてそのイオン導電率も低い。また、付加数が2000以上では付加重合反応液の粘度が高くなりすぎて、工業的に製造するのに好ましくない。

ここで使用されるアルキレンオキシドは、エチレンオキシドを使用することが好ましいが、より低温で非晶質化するために第二の環状エーテルを付加することができる。第二の環状エーテルとしては、一般式



で表わされ、ここでRはアルキル基、アルケニル

1 2

の比が100:1以下であったり、5:1以上である場合はイオン導電率が低くなる。

(3) 架橋

本発明で使用される高分子固体電解質材料は架橋したものが使用されるが、架橋は化学的又は物理化学的方法のいずれによってもよい。例えば、イソシアネート類によるウレタン架橋や二価以上の金属、例えばアルミニウム、ケイ素、ホウ素、カドミウム、チタン、亜鉛、マグネシウム、スズ等を用いて架橋するイオン架橋法などがある。

(4) その他の成分

本発明の高分子固体電解質材料中に活性水素が存在すると、電池の電極に用いられるリチウムと反応して電池性能を障害するので、高分子マトリックスの末端OHを不活性化するために、化学的又は物理化学的方法で不活性化させる化合物を使用することが好ましい。

このような活性水素を不活性化させる方法としては、上記架橋を兼ねてジイソシアネートによるウレタン架橋、又は二価以上の金属、例えばアル

1 3

—410—

1 4

ミニウム、ケイ素、ホウ素、カドミウム、チタン、亜鉛、マグネシウム、スズ等を用いたイオン導電方法の他に、一価のアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム等を配合する方法が利用される。

本発明で使用する高分子固体電解質材料に、活性水素を含まない誘電率の高い有機溶媒、例えば γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等を適量混合して用いることができる。これらの溶媒は、固体電解質材料の可塑剤として、膜の柔軟性を高める効果を有する。

本発明者が採用したポリグリセリンにエチレンオキシド又はエチレンオキシドと他の環状エーテル例えばプロピレンオキシドを付加重合した高分子化合物にイオン化合物例えば過塩素酸リチウムを加えて、架橋剤例えばトリレンジイソシアネートで架橋したフィルムは、透明で柔軟性に富み、薄膜化することができ、大面積化が容易にできるイオン導電性高分子材料である。

15

アセトニトリル20gに溶解した後、トリレンジイソシアネート1.73gを加え、これをポリプロピレンフィルム上に流し込み溶媒を減圧留去した後、80℃で48時間反応させて、透明で柔軟な膜を得た。次いで、膜の両側に、スパッタ法により金電極を付けた後、コールコールプロット測定法により導電率を求めた。導電率の測定結果を第1表に示す。

実施例2

高分子マトリックスB

実施例1において化合物Aを抜き出した残りのオートクレーブに、同じ条件で更に2時間かけて1672gのエチレンオキシドをポンペより導入した。導入終了後、120℃で1時間熟成して反応を完結させた。熟成後、オートクレーブより生成物を抜き出し化合物B（ポリグリセリンOH基1に対し20モルのエチレンオキシドが付加）を得た。

イオン導電性固体電解質

化合物B 10gと過塩素酸リチウム0.45gをアセトニトリル20gに溶解した後、トリレンジイソシ

17

実施例

次に具体的な実施例によって本発明を説明する。

実施例1

高分子マトリックスAの製造

動粘度（レオ）17000cStのポリグリセリン（平均重合度 $n=10$ ）480gを54のオートクレーブに仕込み、20% KOH 水溶液20gを加え、攪拌混合後、減圧にして脱水した。常温で水が蒸出しなくなったら徐々に昇温し、100℃まで加熱し、完全に脱水を行なった。続いて、温度120℃以下、圧力4kg/cm²以下になるように流量を調節しながら2時間かけて3343gのエチレンオキシドをポンペより導入した。導入終了後、120℃で1時間熟成して反応を完結させた。次いで、オートクレーブより主成分1914gを抜き出して化合物A（ポリグリセリンOH基1に対し10モルのエチレンオキシドが付加）を得た。

イオン導電性固体電解質材料の製造

上記化合物A 10gと過塩素酸リチウム0.45gを

16

アネート0.93gを加え、これをポリプロピレンフィルム上に流し込み溶媒を減圧留去した後、80℃で48時間反応させて透明で柔軟な膜を得た。

導電率の測定結果を第1表に示す。

実施例3

高分子マトリックスC

実施例1の高分子マトリックスの製造において、ポリグリセリンOH基1に対し100モルのエチレンオキシドを付加させた以外は実施例1と同様の合成を行ない、化合物Cを得た。

イオン導電性固体電解質

実施例1の高分子マトリックスの製造において、化合物C 10g、トリレンジイソシアネート0.20gを用いた他は、実施例1と同様に行ない透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第1表に示す。

実施例4

高分子マトリックスD

実施例1で使用するポリグリセリンに、実施例1での合成条件と同様にして、ポリグリセリンOH

18

基 1 に対し 97モルのエチレンオキシド、3モルのプロピレンオキシドをランダムに付加し、化合物 D を得た。

イオン導電性固体電解質

実施例 3 のイオン導電性固体電解質材料の製造において、前記化合物 D 10g を用いた他は、実施例 3 と同様に行ない、透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 5

高分子マトリックス E

実施例 1 の高分子マトリックスの製造において製造した化合物 A を出発原料とし、実施例 1 の製造条件と同様にして、プロピレンオキシドを OH 基 1 に対し、1 モル付加させた後、続けて 9 モルのエチレンオキシドを付加させた。その後、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの付加を継続的に 9 回繰り返し、化合物 A の OH 基 1 に対し A (PO,EO₉) なるシーケンス化合物 E を得た。

イオン導電性固体電解質

上記化合物 E 10g を用いた他は、実施例 3 のイ

19

オン導電性固体電解質の製造と同様に行なって透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 8

高分子マトリックス G

動粘度 (visc) 2000cSt のポリグリセリン (平均重合度 n=3) を出発原料として、実施例 1 と同様にして、OH 基 1 に対し 20モルのエチレンオキシドを付加し、化合物 G を得た。

イオン導電性固体電解質

上記化合物 G 10g 及びトリレンジイソシアネート 0.94g を用いた他は、実施例 1 と同様に行ない透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 9

高分子マトリックス H

動粘度 (visc) 25000cSt のポリグリセリン (平均重合度 n=15) を出発原料として、実施例 1 と同様にして OH 基 1 に対し 20モルのエチレンオキシドを付加し、化合物 H を得た。

21

オン導電性固体電解質材料の製造と同様に行なって、透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 5 の高分子マトリックスの製造において得られた化合物 E 10g と過塩素酸リチウム 0.45g をアセトニトリルに溶解しトリエチルアルミニウム 15% トルエン溶液 0.45g を加え、ポリプロピレンフィルム上に液し込み、溶媒を減圧留去した後、80℃で 48時間反応させ、透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 7

高分子マトリックス F

実施例 5 の高分子マトリックスの製造において、酸化プロピレンの代わりにメチルグリシジルエーテルを用いた他は、実施例 5 と同様の合成を行なって A (MGE,EO₉) なるシーケンス化合物 F を得た。

イオン導電性固体電解質

上記化合物 F 10g を用いた他は、実施例 3 のイ

20

イオン導電性固体電解質

上記化合物 H 10g、トリレンジイソシアネート 0.92g を用いた他は、実施例 1 と同様に行ない透明で柔軟な膜を得た。導電率の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 1

高分子マトリックス I

動粘度 (visc) 17000cSt のポリグリセリン (平均重合度 n=10) 1518g を 54 のオーオクレープに仕込み、20% KOH 水溶液 5g を加え、攪拌混合後、減圧にして脱水した。常温で水が溜出しなくなったら徐々に昇温し、100℃まで加熱し、完全に脱水を行なった。続いて、温度 120℃以下、圧力 4kg/cm² 以下になるように流量を調節しながら 2 時間かけて 3158g のエチレンオキシドをポンプより導入した。導入終了後、120℃で 1 時間熱成し、反応を完結させ、4684g の化合物 I (ポリグリセリン OH 基 1 に対し 3 モルのエチレンオキシドが付加) を得た。

イオン導電性固体電解質

—412—

22

化合物 J 10g と過塩素酸リチウム 0.33g をアセトニトリル 20g に溶解し、トリレンジイソシアネート 4.45g を加え、これをポリプロピレンフィルム上に流し込み、溶媒を減圧留去した後、80℃で48時間反応させて透明な膜を得た。この膜は柔軟性に乏しかった。

膜の両側にスパッタで金電極を付け、コールコールプロットよりの導電率の測定結果を実施例の結果と共に第1表に示す。

比較例 2

高分子マトリックス J

モノグリセリンを出発原料として、実施例 1 の高分子マトリックスの製造と同様にして、OH基 1 に対し 10モルのエチレンオキシドを付加させた化合物 J を得た。

イオン導電性固体電解質

化合物 J 10g を用いた他は実施例 1 のイオン導電性固体電解質材料の製造と同様に行なって透明で柔軟な膜を得た。

導電率の測定結果を第1表に示す。

2 3

つ、薄膜化が可能である。

第1表

		Log (σ / Scm^{-1})		
		30℃	50℃	75℃
実 施 例	1	-5.9	-5.0	-4.4
	2	-4.5	-4.1	-3.7
	3	-5.6	-3.6	-3.2
	4	-5.2	-3.7	-3.3
	5	-4.3	-3.8	-3.4
	6	-4.1	-3.6	-3.2
	7	-4.2	-3.7	-3.2
	8	-4.6	-4.2	-3.7
	9	-4.4	-4.0	-3.6
比 較 例	1	-7.7	-6.5	-5.7
	2	-6.3	-5.4	-4.7
	3	-4.8	-6.5	-5.7

出願人 四日市合成株式会社

代理人 弁理士 厚田桂一郎

比較例 3

高分子マトリックス K

実施例 1 で使用したポリグリセリンに、実施例 1 と同様にして、ポリグリセリン OH基 1 モルに対し 10モルのエチレンオキシドと 1190モルのプロピレンオキシドをランダムに付加し、化合物 K を得た。

イオン導電性固体電解質

化合物 K 50g、トリレンジイソシアネート 0.07g 及び過塩素酸リチウム 1.85g を用いた他は、実施例 1 と同様に行ない透明で柔軟な膜を得た。

導電率の測定結果を第1表に示す。

【発明の効果】

本発明のイオン導電性高分子固体電解質材料は、ポリグリセリンを主鎖として、ポリエーテルを側鎖とし、ポリエーテルの末端 OH によって架橋結合が行なわれている三次元架橋物が用いられているので、結晶化による導電性の低下が小さく、室温付近でも優れた導電性を示す。また、長い側鎖の末端で架橋しているため、柔軟性があり、か

2 4